

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-170016

(43)Date of publication of application : 02.07.1996

(51)Int.CI.

C08L 81/02

C08K 5/54

// C08G 75/02

(21)Application number : 06-334541

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP

(22)Date of filing : 19.12.1994

(72)Inventor : INOUE SATOSHI
KOMIYAMA OSAMU

(54) POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin composition having high heat resistance and mechanical strength and additionally having excellent adhesivity to an epoxy resin, etc.

CONSTITUTION: This polyarylene sulfide resin composition contains (A) 100 pts.wt. of a polyarylene sulfide and (B) 0.1-5.0 pts.wt. of a silane coupling agent. The polyarylene sulfide is obtained by the following processes. An alkali metal sulfide is made to react with a para-dihaloaromatic compound in an organoamide solvent. A meta-dihaloaromatic compound in an amount of 0.5-10mol% based on the total amount of the fed dihaloaromatic compounds is added to the reaction mixture at the point of the reaction ratio of the para-dihaloaromatic compound of 0 to <80% in the reaction mixture. Then, a part of the gaseous phase in the reaction vessel is condensed by cooling the gaseous phase in the reaction vessel during the reaction and the condensate is returned to the liquid phase. The obtained polyarylene sulfide impure material is subsequently washed with water and treated with an acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-170016

(43)公開日 平成8年(1996)7月2日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 81/02
C 0 8 K 5/54
// C 0 8 G 75/02

識別記号 L R G
厅内整理番号
N T X

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平6-334541

(22)出願日 平成6年(1994)12月19日

(71)出願人 000221627
東燃化学株式会社
東京都中央区築地4丁目1番1号
(72)発明者 井上 敏
千葉県市原市有秋台西2-6-1-304
(72)発明者 小味山 治
千葉県市原市有秋台西2-6-1-101
(74)代理人 弁理士 松井 光夫

(54)【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 高い耐熱性と機械的強度に加えて、エポキシ樹脂等との接着性に優れたP A S樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) 有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とパラジハロ芳香族化合物とを反応させ、かつ反応系内のパラジハロ芳香族化合物の反応率が0乃至80%未満の時点で仕込みハロ芳香族化合物の全量に対して0.5~1.0モル%のメタジハロ芳香族化合物を反応系に添加し、更に反応中、反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめて製造したポリアリーレンスルフィド (イ) を、水洗浄及び酸処理して得られるポリアリーレンスルフィド100重量部及び(B) シランカップリング剤0.1~5.0重量部を含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とバラジハロ芳香族化合物とを反応させ、かつ反応系内のバラジハロ芳香族化合物の反応率が0乃至80%未満の時点で仕込みハロ芳香族化合物の全量に対して0.5~1.0モル%のメタジハロ芳香族化合物を反応系に添加し、更に反応中、反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめて製造したポリアリーレンスルフィド(イ)を、水洗浄及び酸処理して得られるポリアリーレンスルフィド100重量部及び(B) シランカップリング剤0.1~5.0重量部を含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項2】 ポリアリーレンスルフィド(イ)が、バラジハロ芳香族化合物及びメタジハロ芳香族化合物を同時に反応系内に添加して得られたものである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 ポリアリーレンスルフィド(イ)が、1.0~5.0モル%のメタジハロ芳香族化合物を添加することにより得られたものである請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】 水洗浄を、ポリアリーレンスルフィド(イ)の製造工程で生成したスラリーを濾過した後、得られた濾過ケーキを水に分散させることにより行う請求項1~3のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

【請求項5】 (B) シランカップリング剤を0.1~2.5重量部含む請求項1~4のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

【請求項6】 (B) シランカップリング剤を0.2~2.0重量部含む請求項1~4のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリアリーレンスルフィド(以下、PASと略すことがある)樹脂組成物に関し、更に詳しくはエポキシ樹脂等の熱可塑性樹脂との接着性に優れたPAS樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 PASは耐熱性、成形加工性に優れ、更には良好な耐薬品性、難燃性、寸法安定性等を有するため、電気・電子部品あるいは機械部品等に広く使用されている。しかし、PASは他の樹脂との接着性、特にエポキシ樹脂との接着性が比較的悪い。そのため、例えばエポキシ系接着剤によるPAS同士の接合、PASと他の材料との接合、あるいはエポキシ樹脂による電気・電子部品の封止等の際に、PASとエポキシ樹脂との接着性の悪さが問題となっていた。

【0003】かかる問題に鑑みて、PASとエポキシ樹脂との接着性を改良する種々の試みがなされている。例えば、特開平2-272063号公報にはカルナバワックスを含むポリフェニレンスルフィド(以下、PPSと略すことがある)樹脂組成物、特開平4-275368号公報には繊維状及び/又は非繊維状充填剤とポリアルキレンエーテル化合物を配合してなるPPS樹脂組成物、特開平5-171041号公報には橋かけポリアクリル酸塩等の高吸水性樹脂を含むPPS樹脂組成物、特開平6-57136号公報には芳香族スルホン化合物、及び繊維状及び/又は非繊維状充填剤を配合してなるPPS樹脂組成物、特開平6-107946号公報には脂肪族ポリエステル、及び繊維状及び/又は非繊維状充填剤を配合してなるPPS樹脂組成物、また、特開平6-166816号公報にはポリ(エチレンシクロヘキサンジメチレンテレフタレート)共重合体を配合してなるPPS樹脂組成物が夫々開示されている。しかし、上記のいずれにおいても、PPSより耐熱性の低い物質を添加するため、樹脂組成物の耐熱性が低下し、更には機械的強度が著しく低下するものもあった。

【0004】また、特開平4-198267号公報には、カルボキシル基含有PASを含むPAS樹脂組成物、また特開平5-25388号公報には、アミノ基含有PASを含むPAS樹脂組成物が開示されている。しかし、これらは例えばカルボキシル基又はアミノ基を有するジクロルベンゼンを共重合させて製造するが、反応系にこれらのジクロルベンゼンが残存するという製造上の問題があると共に、得られたPASの接着強度も十分なものではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来のPASの持つ高い耐熱性と機械的強度に加えて、エポキシ樹脂等との接着性に優れたPAS樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 有機アミド系溶媒中でアルカリ金属硫化物とバラジハロ芳香族化合物とを反応させ、かつ反応系内のバラジハロ芳香族化合物の反応率が0乃至80%未満の時点で仕込みハロ芳香族化合物の全量に対して0.5~1.0モル%のメタジハロ芳香族化合物を反応系に添加し、更に反応中、反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめて製造したポリアリーレンスルフィド(イ)を、水洗浄及び酸処理して得られるポリアリーレンスルフィド100重量部及び(B) シランカップリング剤0.1~5.0重量部を含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物である。

【0007】PAS(イ)の製造において、メタジハロ芳香族化合物の量の下限は仕込みハロ芳香族化合物の全量に対して0.5モル%、好ましくは1モル%であり、上限は1.0モル%、好ましくは5モル%である。上記範囲未満では、製造されたPASの接着性が劣り、上記範囲を超えては、製造されたPASの融点が著しく低下

し、かつ耐熱性も低く実用性に問題が生じ好ましくない。

【0008】メタジハロ芳香族化合物は、反応系内のバラジハロ芳香族化合物の反応率が0乃至80%未満の時点で添加される。バラジハロ芳香族化合物の反応率が80%以上では、製造されたPASの接着性が劣り、また粘度低下を引起こし、かつメタジハロ芳香族化合物が反応系に未反応のまま残存するため好ましくない。好ましくはバラ及びメタジハロ芳香族化合物は、反応系に同時に添加される。このように両者を同時に添加することにより、PASの接着性を更に良好にすることができる。重合反応系に添加するバラ及びメタジハロ芳香族化合物の合計量は、アルカリ金属硫化物1モルに対して、好ましくは0.9~1.1モル、特に好ましくは0.96~1.05モルである。該範囲内で使用することにより、高分子量のPASを得ることができる。該添加量が上記範囲未満では、著しく低分子量のPASしか得られず、またバラ及びメタジハロ芳香族化合物の反応率が低下し、経済的にも不利である。上記範囲を超えては、解重合を起こすので好ましくない。メタジハロ芳香族化合物を反応途中に装入する場合には、例えばメタジハロ芳香族化合物をそのまま、あるいは有機アミド系溶媒として使用するN-メチルピロリドン等に溶解して、加圧注入ポンプを用いて反応缶内に圧入することにより行うことができる。

【0009】PAS(イ)の製造において用いられるバラ及びメタジハロ芳香族化合物は公知である。例えば、特公昭45-3368号公報、特開平2-103232号公報又は特公平4-64618号公報記載のものから選ぶことができる。

【0010】バラジハロ芳香族化合物としては、例えばp-ジクロルベンゼン、p-ジブロモベンゼン、1-クロロ-4-ブロモベンゼン等のジハロゲン化ベンゼン、あるいは2,5-ジクロルトルエン、2,5-ジクロルキシレン、1-エチル-2,5-ジクロルベンゼン、1-エチル-2-ブロモ-5-クロロベンゼン、1,3,4,6-テトラメチル-2,5-ジクロルベンゼン、1-シクロヘキシル-2,5-ジクロルベンゼン、1-フェニル-2,5-ジクロルベンゼン、1-ベンジル-2,5-ジクロルベンゼン、1-フェニル-2,5-ジブロモベンゼン、1-p-トルイル-2,5-ジクロルベンゼン、1-ヘキシル-2,5-ジクロルベンゼン等の置換ジハロゲン化ベンゼン等が挙げられる。上記のうちジハロゲン化ベンゼンが好ましく、このうちp-ジクロルベンゼンが特に好ましい。また、これらの化合物は、夫々単独で又は混合物として使用することができる。

【0011】メタジハロ芳香族化合物としては、例えばm-ジクロルベンゼン、m-ジブロモベンゼン、1-ク

ロロ-3-ブロモベンゼン等のジハロゲン化ベンゼン、あるいは2,4-ジクロルトルエン、2,4-ジクロルキシレン、1-エチル-2,4-ジブロモベンゼン、1-エチル-2-ブロモ-4-クロロベンゼン、1,2,4,6-テトラメチル-3,5-ジクロルベンゼン、1-シクロヘキシル-2,4-ジクロルベンゼン、1-ベンジル-2,4-ジクロルベンゼン、1-フェニル-2,4-ジブロモベンゼン、1-p-トルイル-2,4-ジクロルベンゼン、1-p-トルイル-2,4-ジブロモベンゼン、1-ヘキシル-2,4-ジクロルベンゼン等が挙げられる。上記のうちジハロゲン化ベンゼンが好ましく、このうちm-ジクロルベンゼンが特に好ましい。これらの化合物は、夫々単独で又は混合物として使用することができる。

【0012】PAS(イ)の製造において、反応中、反応缶の気相部分を冷却することにより反応缶内の気相の一部を凝縮させ、これを液相に還流せしめる方法としては、特開平5-222196号公報に記載の方法を使用することができる。

【0013】還流される液体は、水とアミド系溶媒の蒸気圧差の故に、液相バルクに比較して水含有率が高い。この水含有率の高い還流液は、反応溶液上部に水含有率の高い層を形成する。その結果、残存のアルカリ金属硫化物(例えばNa₂S)、ハロゲン化アルカリ金属(例えばNaCl)、オリゴマー等が、その層に多く含有されるようになる。従来法においては230℃以上の高温下で、生成したPASとNa₂S等の原料及び副生成物とが均一に混じりあった状態では、高分子量のPASが得られないばかりでなく、せっかく生成したPASの解重合も生じ、チオフェノールの副生成が認められる。しかし、本発明では、反応缶の気相部分を積極的に冷却して、水分に富む還流液を多量に液相上部に戻してやることによって上記の不都合な現象が回避でき、反応を阻害するような因子を真に効率良く除外でき、高分子量PASを得ることができるものと思われる。但し、本発明は上記現象による効果のみにより限定されるものではなく、気相部分を冷却することによって生じる種々の影響によって、高分子量のPASが得られるのである。

【0014】本発明においては、従来法のように反応の途中で水を添加することを要しない。しかし、水を添加することを全く排除するものではない。但し、水を添加する操作を行えば、本発明の利点のいくつかは失われる。従って、好ましくは、重合反応系内の全水分量は反応の間中一定である。

【0015】反応缶の気相部分の冷却は、外部冷却でも内部冷却でも可能であり、自体公知の冷却手段により行える。たとえば、反応缶内の上部に設置した内部コイルに冷媒体を流す方法、反応缶外部の上部に巻きつけた外部コイルまたはジャケットに冷媒体を流す方法、反応缶

上部に設置したリフラックスコンデンサーを用いる方法、反応缶外部の上部に水をかける又は気体（空気、空素等）を吹き付ける等の方法が考えられるが、結果的に缶内の還流量を増大させる効果があるものならば、いずれの方法を用いても良い。外気温度が比較的低いなら（たとえば常温）、反応缶上部に従来備えられている保温材を取外すことによって、適切な冷却を行うことも可能である。外部冷却の場合、反応缶壁面で凝縮した水／アミド系溶媒混合物は反応缶壁を伝わって液相中に入る。従って、該水分に富む混合物は、液相上部に溜り、その水分量を比較的高く保つ。内部冷却の場合には、冷却面で凝縮した混合物が同様に冷却装置表面又は反応缶壁を伝わって液相中に入る。

【0016】一方、液相バルクの温度は、所定の一定温度に保たれ、あるいは所定の温度プロフィールに従ってコントロールされる。一定温度とする場合、230～275℃の温度で0.1～20時間反応を行うことが好ましい。より好ましくは、240～265℃の温度で1～6時間である。より高い分子量のPASを得るには、2段階以上の反応温度プロフィールを用いることが好ましい。この2段階操作を行う場合、第1段階は195～240℃の温度で行うことが好ましい。温度が低いと反応速度が小さすぎ、実用的ではない。240℃より高いと反応速度が速すぎて、十分に高分子量なPASが得られないのみならず、副反応速度が著しく増大する。第1段階の終了は、重合反応系内ジハロ芳香族化合物残存率が1モル%～40モル%、且つ分子量が3,000～20,000の範囲内の時点に行うことが好ましい。より好ましくは、重合反応系内ジハロ芳香族化合物残存率が2モル%～15モル%、且つ分子量が5,000～15,000の範囲である。残存率が40モル%を越えると、第2段階の反応で解重合など副反応が生じやすく、一方、1モル%未満では、最終的に高分子量PASを得難い。その後昇温して、最終段階の反応は、反応温度240～270℃の範囲で、1時間～10時間行うことが好ましい。温度が低いと十分に高分子量化したPASを得ることができず、また270℃より高い温度では解重合等の副反応が生じやすくなり、安定的に高分子量を得難くなる。

【0017】実際の操作としては、先ず不活性ガス雰囲気下で、アミド系溶媒中のアルカリ金属硫化物中の水分量が所定の量となるよう、必要に応じて脱水または水添加する。水分量は、好ましくは、アルカリ金属硫化物1モル当り0.5～2.5モル、特に0.8～1.2モルとする。2.5モルを超えては、反応速度が小さくなり、しかも反応終了後の滤液中にフェノール等の副生成物量が増大し、重合度も上がらない。0.5モル未満では、反応速度が速すぎ、十分な高分子量の物を得ることができないと共に、副反応等の好ましくない反応が生ずる。

【0018】反応時の気相部分の冷却は、一定温度での

1段反応の場合では、反応開始時から行うことが望ましいが、少なくとも250℃以下の昇温途中から行わなければならぬ。多段階反応では、第1段階の反応から冷却を行うことが望ましいが、遅くとも第1段階反応の終了後の昇温途中から行うことが好ましい。冷却効果の度合いは、通常反応缶内圧力が最も適した指標である。圧力の絶対値については、反応缶の特性、攪拌状態、系内水分量、ジハロ芳香族化合物とアルカリ金属硫化物とのモル比等によって異なる。しかし、同一反応条件下で冷却しない場合に比べて、反応缶圧力が低下すれば、還流液量が増加して、反応溶液液界面における温度が低下していることを意味しており、その相対的な低下的度合いが水分含有量の多い層と、そうでない層との分離の度合いを示していると考えられる。そこで、冷却は反応缶内圧が、冷却をしない場合と比較して低くなる程度に行うのが好ましい。冷却の程度は、都度の使用する装置、運転条件などに応じて、当業者が適宜設定できる。

【0019】上記の反応条件を種々選択することにより、所望の粘度を持つPASを製造することができる。

【0020】ここで使用する有機アミド系溶媒は、PAS重合のために知られており、たとえばN-メチルピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタム等、及びこれらの混合物を使用でき、NMPが好ましい。これらは全て、水よりも低い蒸気圧を持つ。

【0021】本発明で用いられるアルカリ金属硫化物も公知であり、たとえば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム及びこれらの混合物である。これらの水和物及び水溶液であっても良い。又、これらにそれぞれ対応する水硫化物及び水和物を、それぞれに対応する水酸化物で中和して用いることができる。安価な硫化ナトリウムが好ましい。

【0022】PASの分子量をより大きくするために、例えば1,3,5-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン等のポリハロ化合物を、バラ及びメタジハロ芳香族化合物の合計量に対して好ましくは5モル%以下の濃度で使用することもできる。

【0023】また、他の少量添加物として、末端停止剤、修飾剤としてのモノハロ化物を併用することもできる。

【0024】成分（A）PASは、上記工程で得られたPAS（イ）に、水洗浄及び酸処理を施したものである。

【0025】水洗浄は、公知の方法に従って行うことができる。好ましくはPAS製造工程で生成したスラリーを濾過した後、濾過ケーキを水に分散させることにより行われる。例えば、上記のようにして得られたPASスラリーを濾過し、溶媒を少ししか含まないPASケーキを得る。該PASケーキを、重量で好ましくは1～5倍の水中に投入して、好ましくは常温～90℃で、好まし

くは5分間～10時間攪拌混合した後、濾過する。該攪拌混合及び濾過操作を好ましくは2～10回繰り返すことにより、PASに付着した溶媒及び副生塩の除去を行って水洗浄を終了する。上記のようにして水洗浄を行うことにより、フィルターケーキに水を注ぐ洗浄方法に比べて少ない水量で効率的な洗浄が可能となる。

【0026】酸処理は、好ましくは100℃以下の温度、特に好ましくは常温～80℃の温度で実施される。該温度が上記上限を超えると、酸処理後のPAS分子量が低下するため好ましくない。該酸処理に使用する酸溶液のpHは、好ましくは3.5～6.0、特に好ましくは4.0～5.5である。該pHを採用することにより、被処理物であるPAS中の-SNa末端の大部分を-SH末端に転化することができる。pHが上記範囲未満では、酸の使用量が多くコスト高となり、上記範囲を越えては、PAS中のNa末端の除去が不十分となる。該酸処理に要する時間は、上記酸処理温度及び酸溶液の濃度に依存するが、好ましくは5分間以上、特に好ましくは10分間以上である。上記未満では、PAS中の-SNa末端を-SH末端に十分に転化できず好ましくない。上記酸処理には、例えば酢酸、辛酸、シュウ酸、フタル酸、塩酸、リン酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、ホウ酸、炭酸等が使用され、酢酸が特に好ましい。該処理を施すことにより、PAS中の不純物であるナトリウムを低減できる。

【0027】上記の水洗浄及び酸処理を施すことにより、PAS中のナトリウム量を著しく低減することができる。これにより成形品の寸法安定性が向上し、接着強度も増加し得るため好ましい。

【0028】本発明における成分(B)シランカップリング剤として、好ましくは γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカブトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 β -（3,4-エボキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0029】本発明では、成分(A)PAS100重量部に対する成分(B)シランカップリング剤の配合量は、その下限が0.1重量部、好ましくは0.2重量部であり、上限が5.0重量部、好ましくは2.5重量部、特に好ましくは2.0重量部である。成分(B)が上記範囲未満では接着性が不十分であり、上記範囲を超えてはPASの増粘が著しくなり好ましくない。

【0030】本発明において、成分(B)シランカップリング剤と成分(A)PASとの配合は、PAS(イ)製造工程で生成したスラリーを濾過、水洗及び酸処理して得たPASにシランカップリング剤を配合することに

より実施される。上記水洗浄後のPASスラリー又は濾過後の含水PASケーキにシランカップリング剤を添加することができる。シランカップリング剤は、原液のまま、若しくは含水PASケーキに添加するに際しては、PASへの混合を良好にするために有機溶媒に溶かして滴下又は噴霧することが好ましい。該有機溶媒としては、PAS乾燥時に水と一緒に蒸発する物質が好ましく、例えばアセトン、メタノール、エタノール、イソブロパノール等を使用し得る。ここで、シランカップリング剤溶液の濃度は、5～80重量%が好ましい。シランカップリング剤を、含水PASケーキに添加することができる。これにより、シランカップリング剤のロスを少なくすることができる。上記いずれの場合にも、シランカップリング剤を配合後のPASは、好ましくは80～150℃の温度で、好ましくは1～20時間乾燥される。

【0031】PASとシランカップリング剤との反応は、上記乾燥あるいは溶融混練等の加熱時に生ずるものと考えられる。

【0032】本発明のPAS樹脂組成物は、エボキシ樹脂等の熱可塑性樹脂と高い接着性を有する。従って、電気・電子部品の封止等の分野において有用である。

【0033】本発明のPASを成形加工する際には、慣用の添加材、例えばカーボンブラック、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン等の粉末状充填剤、又は炭素繊維、ガラス繊維、アスペスト繊維、ポリアラミド繊維等の繊維状充填剤を混入することができる。

【0034】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0035】

【実施例】実施例において、溶融粘度 V_1 は、島津製作所製フローテスターCFT-5000Cを用いて300℃、荷重20kgf/cm²、L/D=1.0で6分間保持した後に測定した粘度（ポイズ）である。

【0036】DSCにより、結晶化温度 T_c 及び融点 T_f を測定した。装置としては、セイコー電子製示差走査熱量計SSC/5200を用い、以下のようにして測定した。試料10mgを窒素気流中、昇温速度20℃/分で室温から320℃まで昇温した後、320℃で5分間保持して溶融した。次いで10℃/分の速度で冷却した。このときの発熱ピーク温度を結晶化温度 T_c とした。再び室温から320℃まで10℃/分の速度で昇温した時の吸熱ピーク温度を融点 T_f とした。

【0037】バラジクロルベンゼン（以下ではp-DCBと略すことがある）及びメタジクロルベンゼン（以下ではm-DCBと略すことがある）の反応率は、ガスクロマトグラフィーによる測定結果から算出した。ここで、各反応率は下記式により求めた。

50 【0038】

【数1】 p - DCB の反応率 (%) = (1 - 残存 p - DCB 重量 / 仕込 p - DCB 重量) × 100

【0039】

【数2】 m - DCB の反応率 (%) = (1 - 残存 m - DCB 重量 / 仕込 m - DCB 重量) × 100

接着強度の測定は下記の通りに行った。PPS樹脂組成物40重量部にガラスファイバー(CS 3J-961S、商標、日東紡績株式会社製)30重量部及び炭酸カルシウム(SL-1000、商標、竹原化学工業株式会社製)30重量部を混合した後、二軸異方向回転押出機を用い320℃で混練して、ペレットを作成した。得られたペレットから、シリンダー温度320℃、金型温度130℃に設定した射出成形機により、JIS K6850に準拠し、得られた試験片をエポキシ樹脂系接着剤[長瀬チバ株式会社製、主剤(XNR3101、商標) / 硬化剤(XNH3101、商標) = 100重量部 / 33.3重量部]を用いて90℃、30分の硬化条件で接着した後、引張速度5mm/分、チャック間距離130mmで引張試験を行い、接着強度を測定した。但し、実施例7については、PPS樹脂組成物60重量部に上記ガラスファイバー40重量部を混合して実施した。

【0040】

【実施例1】150リットルオートクレーブに、フレーク状硫化ソーダ(60.4重量%Na₂S)19.381kgとN-メチル-2-ピロリドン(以下ではNMPと略すことがある)45.0kgを仕込んだ。窒素気流下攪拌しながら209℃まで昇温して、水4.640kgを留出させた(残存する水分量は硫化ソーダ1モル当たり1.12モル)。その後、オートクレーブを密閉して180℃まで冷却し、p - DCB 22.185kg、m - DCB 0.453kg(全DCBに対して2.0モル%)及びNMP 18.0kgを仕込んだ(全DCB/Na₂Sモル比: 1.027)。液温150℃で窒素ガスを用いて1kg/cm²Gに加圧して昇温を開始した。液温260℃で3時間攪拌しつつ反応を進め、オートクレーブ上部を散水することにより冷却した。次に降温させると共にオートクレーブ上部の冷却を止めた。オートクレーブ上部を冷却中、液温が下がらないように一定に保持した。反応中の最高圧力は、8.52kg/cm²Gであった。

【0041】得られたスラリーを濾過して溶媒を除去し、次に濾過ケーキを約80℃の温水(重量で濾過ケーキの約2倍)中に投入して、約30分間十分に攪拌した後、濾過した。この水洗浄及び濾過の操作を5回繰り返した。次に、濾過ケーキを約50℃に水によりスラリー化し、該スラリーに酢酸を加えてpH5に調節して酸処理を実施した。酸処理後、再び水洗浄を3回繰り返した。次いで、この含水率4.9重量%のPPSケーキ2kgに対してシランカップリング剤(γ-アミノプロピル

トリエトキシラン、A-1100、商標、日本ユニカ一株式会社製)1.02g(PPS100重量部に対して0.1重量部)を噴霧し、よく混合した後、120℃で約8時間熱風循環乾燥機中で乾燥して白色粉末状のPPS樹脂組成物を得た。

【0042】p - DCB の反応率は98.1%であり、m - DCB の反応率は100%であった。

【0043】

【実施例2】シランカップリング剤を5.1g(PPS100重量部に対して0.5重量部)噴霧した以外は、実施例1と同一条件で実施した。

【0044】p - DCB の反応率は98.1%であり、m - DCB の反応率は100%であった。

【0045】

【実施例3】シランカップリング剤を18.4g(PPS100重量部に対して1.8重量部)噴霧した以外は、実施例1と同一条件で実施した。

【0046】p - DCB の反応率は98.1%であり、m - DCB の反応率は100%であった。

【0047】

【実施例4】シランカップリング剤を25.5g(PPS100重量部に対して2.5重量部)噴霧した以外は、実施例1と同一条件で実施した。

【0048】p - DCB の反応率は98.1%であり、m - DCB の反応率は100%であった。

【0049】

【実施例5】150リットルオートクレーブに、フレーク状硫化ソーダ(60.4重量%Na₂S)19.381kgとNMP 45.0kgを仕込んだ。窒素気流下攪拌しながら209℃まで昇温して、水4.640kgを留出させた(残存する水分量は硫化ソーダ1モル当たり1.12モル)。その後、オートクレーブを密閉して180℃まで冷却し、p - DCB 21.609kg、m - DCB 0.441kg(全DCBに対して2.0モル%)及びNMP 18.0kgを仕込んだ(全DCB/Na₂Sモル比: 1.0)。液温150℃で窒素ガスを用いて1kg/cm²Gに加圧して昇温を開始した。液温260℃で2時間攪拌しつつ反応を進め、オートクレーブ上部を散水することにより冷却した。次に降温させると共にオートクレーブ上部の冷却を止めた。オートクレーブ上部を冷却中、液温が下がらないように一定に保持した。反応中の最高圧力は、8.59kg/cm²Gであった。

【0050】得られたスラリーを濾過して溶媒を除去し、次に濾過ケーキを約80℃の温水(重量で濾過ケーキの約2倍)中に投入して、約30分間十分に攪拌した後、濾過した。この水洗浄及び濾過の操作を5回繰り返した。次に、濾過ケーキを約50℃に水によりスラリー化し、該スラリーに酢酸を加えてpH5に調節して酸処理を実施した。酸処理後、再び水洗浄を3回繰り返し

11

た。次いで、この含水率5.2重量%のPPSケーキ2kgに対してシランカップリング剤(A-1100、商標、日本ユニカー株式会社製)4:8g(PPS100重量部に対して0.5重量部)を噴霧し、よく混合した後、120℃で約8時間熱風循環乾燥機中で乾燥してPPS樹脂組成物を得た。

【0051】p-DCBの反応率は98.4%であり、m-DCBの反応率は100%であった。

【0052】

【実施例6】p-DCBを20.948kg、m-DCBを1.103kg(全DCBに対して5.0モル%)とした以外は、実施例5と同一の条件で実施した。

【0053】p-DCBの反応率は98.2%であり、m-DCBの反応率は100%であった。

【0054】

【実施例7】反応温度が215℃に到達した時点(p-DCBの反応率30%)において、m-DCBを加圧注入ポンプにてオートクレーブ内に圧入した以外は、実施例5と同一の条件で実施した。

【0055】p-DCBの反応率は98.1%であり、m-DCBの反応率は100%であった。

【0056】

【実施例8】シランカップリング剤として、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン(A-187、商標、日本ユニカー株式会社製)を使用した以外は、実施例5と同一条件で実施した。

【0057】p-DCBの反応率は98.4%であり、m-DCBの反応率は100%であった。

【0058】

【実施例9】反応を220℃で5時間、更に260℃で5時間行った以外は実施例5と同一条件で実施した。反応中の最高圧力は、8.91kg/cm²Gであった。

【0059】p-DCBの反応率は98.7%であり、m-DCBの反応率は100%であった。

【0060】

【比較例1】シランカップリング剤を添加しなかった以

12

外は、実施例1と同一にして実施した。

【0061】p-DCBの反応率は98.1%であり、m-DCBの反応率は100%であった。

【0062】

【比較例2】シランカップリング剤を0.51g(PPS100重量部に対して0.05重量部)噴霧した以外は、実施例1と同一条件で実施した。

【0063】p-DCBの反応率は98.1%であり、m-DCBの反応率は100%であった。

【0064】

【比較例3】シランカップリング剤を61.2g(PPS100重量部に対して6重量部)噴霧した以外は、実施例1と同一条件で実施した。

【0065】p-DCBの反応率は98.1%であり、m-DCBの反応率は100%であった。

【0066】

【比較例4】m-DCBは添加せず、p-DCBを2.638kgとした以外は、実施例2と同一の条件で実施した。

20 【0067】p-DCBの反応率は98.3%であった。

【0068】

【比較例5】オートクレーブ上部の冷却を実施しなかった以外は、実施例9と同一条件で実施した。反応中の最高圧力は、10.12kg/cm²Gであった。

【0069】p-DCBの反応率は99.1%であり、m-DCBの反応率は100%であった。

【0070】

【比較例6】酢酸処理を行わず、水洗浄及び濾過の操作を9回行った以外は、実施例5と同一の条件で実施した。

【0071】p-DCBの反応率は98.4%であり、m-DCBの反応率は100%であった。

【0072】以上の結果を表1に示す。

【0073】

【表1】

表 1 実施例

										比較例			
										<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
(A) m - DCB 添加量	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
(全DCBに対するモル%)	2.0	2.0	2.0	2.0	5.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	<u>5</u>
m - DCB 添加時間 ^{#1}	同	同	同	同	同	同	異	同	同	同	同	同	<u>6</u>
(p - DCB反応率%)	(30)												<u>4</u>
(B) シランカップリング剤配合量	0.1	0.5	1.8	2.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.05	6.0	0.5	0.5
(重量部)													
接着強度 (kgf/cm ²)	71	84	87	77	88	94	84	86	83	60	67	- ^{#3}	58
結晶化温度 T _c (℃)	231	229	225	226	227	218	226	228	226	230	231	227	248
融点 T _m (℃)	277	278	276	276	277	271	277	277	276	277	277	275	284
溶融粘度 V _f (ポイズ)	220	280	480	610	385	210	370	390	810	200	210	13400	230

* 1 : 「同」は p - DCB と同時に添加したことを示し、「異」は p - DCB が所定の反応率 (カッコ内) の時に添加したことを示す。

* 2 : オートクレーブ上部の冷却をしなかったものである。

* 3 : PPS は成形時の増粘が激しく成形不能であり、接着強度の測定ができなかった。

* 4 : 酸強処理を施さなかつたものである。

40 実施例 1 ~ 4 は、(B) シランカップリング剤の配合量を本発明の範囲内で変化させたものである。いずれも良好な接着強度を示した。また、結晶化温度 T_c は低下する傾向にある。実施例 5 は、仕込み硫化ソーダに対する全DCB のモル比を 1.0 に増加したものである。シランカップリング剤配合量が同じである実施例 2 と比べて、接着強度は増加した。実施例 6 は、実施例 5 と同一条件下、m - DCB の添加量を本発明の範囲内で増加したものである。樹脂組成物の接着強度は増加した。実施例 7 は、実施例 5 と同一条件下、m - DCB を反応の途中に添加したものである。実施例 5 と比べて接着強度は多少低下したが、十分に良好な値であった。実施例 8 は、実施例 5 のシランカップリング剤 (γ-アミノプロピルトリエトキシシラン) を γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランに代えたものである。接着強度は多少低下するが、本発明の効果を損うものではなかった。実施例 9 は、反応を二段階とした以外は、実施例 5 と同一条件下で実施したものである。接着強度は良好であった。二段階反応の採用により、溶融粘度 V_f は増加し、より高分子量の PPS が得られた。

【0074】一方、比較例 1 及び 2 は、夫々実施例 1 と同一条件下 (B) シランカップリング剤を配合しなかつ

15

たもの及びその配合量を本発明の範囲未満としたものである。実施例1と比較して、いずれも接着強度は低かった。比較例3は、シランカップリング剤の配合量が本発明の範囲を超えたものである。PPSは成形時の増粘が著しく成形不能であり実用性がなかった。比較例4は、実施例2と同一条件下、m-DCBを添加しなかったものである。実施例2と比べて接着強度は著しく悪かった。比較例5は、実施例9と同一条件下、オートクレー

16

ブ上部の冷却を実施しなかったものである。実施例9と比べて、PPSの接着強度は著しく低かった。比較例6は、実施例5と同一条件下、酢酸処理を実施しなかったものである。接着強度は著しく低いものであった。

【0075】

【発明の効果】本発明は、従来のPASの持つ高い耐熱性と機械的強度に加えて、エポキシ樹脂等との接着性に優れたPAS樹脂組成物を提供する。